



## 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 <b>A23L 1/236</b>	<b>A1</b>	(11) 国際公開番号 <b>WO99/31999</b>  (43) 国際公開日 1999年7月1日(01.07.99)
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/05236</p> <p>(22) 国際出願日 1998年11月20日(20.11.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/352728 1997年12月22日(22.12.97) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 味の素株式会社(AJINOMOTO CO., INC.)(JP/JP) 〒104-0031 東京都中央区京橋一丁目15番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 石田寛敏(ISHIDA, Hirotoshi)(JP/JP) 永井 武(NAGAI, Takeshi)(JP/JP) 竹本 正(TAKEMOTO, Tadashi)(JP/JP) 鈴木雄一(SUZUKI, Yuichi)(JP/JP) 〒210-0801 神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-1 味の素株式会社 中央研究所内 Kanagawa, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 霜越正夫, 外(SHIMOKOSHI, Masao et al.) 〒103-0027 東京都中央区日本橋三丁目15番2号 高愛ビル9階 Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 BR, CA, CN, CZ, HU, KR, MX, RU, SK, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: <b>GRANULAR SWEETENER</b></p> <p>(54)発明の名称 顆粒状甘味料</p> <p>(57) Abstract A granular sweetener improved in the solubility of an otherwise poorly soluble high-sweetness synthetic sweetener aspartame (APM), characterized by containing aspartame and acesulfame K as the active ingredient in such a manner that acesulfame K accounts for 5-90 wt.% of the whole and comprising granules with the maximum grain diameter of about 1,400 <math>\mu</math>m or less.</p>		

(57)要約

有効成分としてアスパルテーム及びアセスルフェーム K を、これら両者の合計量に対するアセスルフェーム K の割合が 5 ～ 90 重量%である割合で含有し、かつ最大粒径約 1400  $\mu$ m 以下の顆粒からなることを特徴とする、溶解性の悪い高甘味度合成甘味料アスパルテーム (APM) の溶解性が改善された顆粒状甘味料。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SG シンガポール
AL アルバニア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SI スロヴェニア
AM アルメニア	FR フランス	LR リベリア	SK スロヴァキア
AT オーストリア	GA ガボン	LS レソト	SL シエラ・レオネ
AU オーストラリア	GB 英国	LT リトアニア	SN セネガル
AZ アゼルバイジャン	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SZ スワジランド
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE グルジア	LV ラトヴィア	TD チャード
BB バルバドス	GH ガーナ	MC モナコ	TG トーゴ
BE ベルギー	GM ガンビア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BF ブルキナ・ファソ	GN ギニア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BG ブルガリア	GW ギニア・ビサウ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR トルコ
BJ ベナン	GR キリシヤ	共和国	TT トリニダッド・トバゴ
BR ブラジル	HR クロアチア	ML マリ	UA ウクライナ
BY ベラルーシ	HU ハンガリー	MN モンゴル	UG ウガンダ
CA カナダ	ID インドネシア	MR モーリタニア	US 米国
CF 中央アフリカ	IE アイルランド	MW マラウイ	UZ ウズベキスタン
CG コンゴ	IL イスラエル	MX メキシコ	VN ヴィエトナム
CH スイス	IN インド	NE ニジェール	YU ユーゴスラビア
CI コートジボアール	IS アイスランド	NL オランダ	ZA 南アフリカ共和国
CM カメルーン	IT イタリア	NO ノールウェー	ZW ジンバブエ
CN 中国	JP 日本	NZ ニュー・ジーランド	
CU キューバ	KE ケニア	PL ポーランド	
CY キプロス	KG キルギスタン	PT ポルトガル	
CZ チェッコ	KP 北朝鮮	RO ルーマニア	
DE ドイツ	KR 韓国	RU ロシア	
DK デンマーク	KZ カザフスタン	SD スーダン	
EE エストニア	LC セントルシア	SE スウェーデン	

## 明細書

## 顆粒状甘味料

## (技術分野)

本発明は、アスパルテーム (Aspartame。以下、「APM」と略記する。) とアセスルフェームK (Acesulfame K。以下、「ACE-K」と略記する。) とを有効成分とする、溶解性に優れた甘味料顆粒に関する。

## (背景技術)

アミノ酸系合成甘味料APMの甘味強度は、スクロースと比較して重量比で約200倍と報告されている (特公昭47-31031)。又、その甘味質特性については、甘味質特性の評価の基準とされているスクロースと比較してさき味 (すなわち、口に含んだときに甘味をスクロースと同じ様に早く感じる事) が弱く、そしてあと味 (すなわち、口に含んだときに甘味がスクロースより遅く感じられる事) が強い。そこで、APMの甘味質特性の改善については、主にあと味の改善に関する種々の提案がなされており (例えば、特開昭56-148255、58-141760、58-220668等)、また、スクロースをAPMと併用する等、スクロースにより近い自然な甘味質を得る方法の提案もみられる (特開昭57-152862)。

一方、ACE-Kも、やはり合成甘味料であり、その甘味強度は、APMと同じく、重量比でスクロースの約200倍程度であるが、APMに比べて、あと味、苦味、渋味、くせ、および刺激が強いというように

甘味質が更に劣り、A P Mとの併用による甘味質の改善（米国特許第 4 1 5 8 0 6 8 号、これに対応する特公昭 5 9 - 5 1 2 6 2 等）を始め、種々の改善が提案されてきた。例えば、前掲特公昭 5 9 - 5 1 2 6 2 には、A C E - K と A P M を約 1 : 1 0 ~ 1 0 : 1、殊に約 2 : 5 ~ 5 : 2 の混合割合（重量）で使用すると、両者のいずれよりも、スクロースにより類似した甘味質の得られる旨の開示がある。

このように、A P M の甘味質の改善については種々の提案がなされ、相応の効果が得られている。しかしながら、A P M には、更に、溶解特性上の問題、すなわち、工業的に製造された A P M の粉末（結晶）は、これを水に溶解しようとするときに溶解性が悪い（すなわち、ダマを形成し易くて溶解がスムーズにいかない、そうでなくとも溶解速度が小さい、など）という問題がある。ダマの形成など溶解性が悪いことは、例えば、清涼飲料水を初めとする、甘味付与に A P M を配合した飲食品の生産効率を低下させ、それらの工業生産上大きな不利益となる。

A P M の溶解性の改善については、既に、造粒（顆粒化）によるものがいくつか提案されてはいる。しかしながら、これらの方法は、なお溶解性の更なる改善が必要である（特開平 4 - 3 4 6 7 6 9 等）、比較的多量の賦形剤の併用を必要とする（特開昭 4 9 - 1 2 6 8 5 5、特開昭 5 0 - 1 9 9 6 5、特開昭 5 7 - 1 5 0 3 6 1 他）、などの点で満足のものではない。因みに、前掲特公昭 5 9 - 5 1 2 6 2 に開示の A C E - K と A P M の併用は、両者それぞれの水溶液の混合による併用であって、顆粒状態での併用について、ましてや顆粒状態での溶解性について触れるところは全くない。

このような従来技術の背景下に、本発明の目的は、A P M の溶解性の、優れた改善方法の提供にある。

## (発明の開示)

本発明者は、前記の目的を達成すべく鋭意研究の結果、A P MをA C E - Kとの混合物の顆粒に成形すると、この顆粒は、ダマを形成しないことはもちろんのこと、その溶解速度はA P M単独の顆粒の溶解速度よりも大きくなる、すなわち、総じて溶解性が改善されるという予想し得べくもない事実を見出し、このような知見に基いて本発明を完成するにいたった。

すなわち、本発明は、有効成分としてアスパルテーム及びアセスルフェームKを、これら両者の合計量に対するアセスルフェームKの割合が5～90重量%である割合で含有し、かつ最大粒径約1400 $\mu$ m以下の顆粒からなることを特徴とする顆粒状甘味料に関する。

以下、本発明を詳細に説明する。

## (a) 原末と単味顆粒の溶解性：

A P M原末およびA C E - K原末ならびに後掲実施例1の方法に準じて作成したこれらのそれぞれの顆粒を溶出試験機に投入してそれらの溶解所要時間の測定をした。

A P Mの場合は、顆粒の方が最大粒径1400 $\mu$ m前後までは溶解所要時間が原末より短い、すなわち、溶解性改善効果がみられるが、これを超えると顆粒化による溶解性改善効果はみられない。これに対し、A C E - Kの場合は、原末の溶解性が非常によく、顆粒化しても溶解性は向上しない(後掲実験例1)。

なお、A C E - Kの割合が90重量%以上ではA C E - Kによる苦味が現れて好ましくない。

(b) 混合物顆粒と顆粒混合物の溶解性：

下記実施例 1 における方法により作成した A P M と A C E - K の混合物の顆粒を溶出試験機に投入した場合（混合物顆粒）、および同様の方法により調製した A P M の顆粒と A C E - K の顆粒の混合物を溶出試験機に投入した場合（顆粒混合物）の溶解所要時間を測定した。

その結果、顆粒の最大粒径が  $1400\mu\text{m}$  以下では、A C E - K の使用割合（混合物顆粒については、この混合物に占める A C E - K の重量％、そして顆粒混合物については、この混合物に占める A C E - K 顆粒の重量％のこと）が同一かつ粒径（粒度）が同一の場合は、混合物顆粒の溶解速度は常に顆粒混合物の溶解速度より大きいこと、そして二つの溶解速度の差は、A C E - K の使用割合が大きくなるに従いまた顆粒の粒径が小さくなるに従い顕著になること（すなわち、A P M に対する A C E - K による溶解促進効果が顕著になること）が分かった（後掲実験例 2）。混合物顆粒における溶解性改善は、ダマ形成防止および液面浮遊の防止に加えて、A C E - K による顆粒の溶崩促進によるものと考えられる。

なお、A C E - K の使用割合が 5 重量％以下では A C E - K による溶解促進効果は殆ど見られず、また A C E - K の割合が 90 重量％以上では A C E - K による苦味が現れて好ましくないことは、先に説明した場合と同様である。

従って、本発明による溶解性改善効果は、A C E - K の使用割合が 5 ～ 90 重量％で、かつ、最大粒径が約  $1400\mu\text{m}$  以下の顆粒により達成可能である。顆粒の最大粒径が約  $500\mu\text{m}$  以下の場合、A C E - K の使用割合が 20 ～ 90 重量％で更なる溶解速度の改善が可能である。また、顆粒の最大粒径約  $1400\mu\text{m}$  以下で、かつ、A C E - K の使用

割合が50～90重量%の場合でも溶解速度が顕著に改善可能となる。

A C E - K を添加して溶解性の改善された A P M の顆粒、すなわち、本発明の顆粒状甘味料、の製造は、従来公知の方法に準じて行うことができる。例えば、乾式造粒法によることもできるし、湿式造粒法によることもできる。具体的には、顆粒の製造法は、混合造粒、圧扁造粒、押出造粒、流動造粒、転動造粒、解砕造粒、スプレーコーティング、タブレッティング、その他のいずれの方法によってもよいが、熱負荷が少なく、また、製造プロセス等の複雑さを避けるためには、圧扁造粒等の乾式造粒法によることが、工業上有利である。

本発明の顆粒状甘味料は、用途によっては、使い勝手を良くする目的であるいは甘味質改善の目的で、本発明による改善された A P M の溶解性を損なわない範囲で、その顆粒に、従来の高甘味度甘味料組成物の場合と同じように、糖アルコール類、オリゴ糖類、食物繊維などの希釈剤や賦形剤、あるいはまた他の例えば、アリテーム、サッカリン、3,3-ジメチルブチルアスパルチルフェニルアラニンメチルエステルなどの高甘味度合成甘味料を配合することができる。この場合の希釈剤や賦形剤にはスクロース、ブドウ糖などの低甘味度甘味料も含まれる。

A P M の溶解性は、顆粒化により改善できることは知られている（前出特開4-346769）。一方、A C E - K は原末の溶解性が非常に良く、顆粒化しても溶解性は向上しない（本発明者の知見）。したがって、A P M と A C E - K を併用する場合、常識的には A P M の顆粒と A C E - K の原末を別々に水中に投入すれば良いと考えられ、A P M と A C E - K の混合物顆粒が別投入より速く溶けることは予想が困難であって、ましてや A P M の溶解性の改善のためにこれを A C E - K との混合

物顆粒に調製しようとすることは到底当業者の容易に想到し得るところではない。

A P Mの原末を顆粒化すると液中のダマ形成が無くなり溶解性が向上する、ということから類推され得るのは、A P M原末をA C E - Kと混合して顆粒化すると液中のA P Mのダマ形成が無くなりA P M顆粒と同等の溶解性が得られるであろう、ということだけである。A P Mの単独顆粒に較べて、これをA C E - Kとの混合物顆粒とすることにより溶解性が向上するのは、A C E - K添加により、大粒径での粒子崩壊効果と小粒径でのA P M凝集防止効果の両方が同時に働くことによるものと考えられる。

A P M顆粒の溶解性は、原末よりましなだけであり、溶解性の更なる改善は使用する側から望まれている。本発明によれば、A P Mの溶解性の更なる改善が実現するのみならず、A P MおよびA C E - Kの両者にとって甘味質の改善された、優れた甘味料を調製することができる。また、単独での成形が困難なA C E - KをA P Mと混合顆粒化するには常識的に結合剤が必要と予測されるが、本発明によれば、偶然A P Mが結合剤の働きをして純2成分の顆粒化が実現できるのである。結合剤や希釈剤や賦形剤を伴わないA C E - KとA P Mのみからなる純2成分甘味料は、用途により、例えば飲料用途の場合にその需要が極めて大きい。

(発明を実施するための最良の形態)

以下、実験例および実施例により、本発明を更に説明する。

#### 実験例 1 (原末と単味顆粒の溶解性)

1 L 溶出試験機 (日本薬局方、バドル法 (容器は、内径 1 0 0 m m で



高さ 160 mm、半径 50 mm の半球の底を持ち、内容量 1,000 ml。パドルは直径 83 mm、厚さ 3 mm の円板を 42 mm 及び 75 mm の平行な弦で区切ったもの。下端と容器の底の距離は 25 mm)、100 rpm) により、水 900 ml (20℃) を使用し、これにサンプル 1 g を投入して溶解所要時間の測定を行った (終点は目視確認)。

APM 原末 (平均粒径約 15  $\mu$ m、最大粒径約 100  $\mu$ m、IB 型束状晶) および ACE-K 原末 (平均粒径約 250  $\mu$ m、最大粒径約 500  $\mu$ m) について、これらをそれぞれそのまま、およびそれぞれを後記実施例 1 における方法に準じて顆粒化し、篩分して得た種々の粒度の画分をサンプルとした。

各サンプルについて溶解所要時間 (分) を下記第 1 表に示す。

第 1 表：溶解所要時間 (分)

サンプルの粒度		APM	ACE-K
原末		30	3
顆粒	500 ~ 1400 $\mu$ m	32	3
	300 ~ 500 $\mu$ m	18	2
	100 ~ 300 $\mu$ m	18	2
	~ 100 $\mu$ m	29	3

## 実験例 2 (混合物顆粒と顆粒混合物の溶解性)

実験例 1 におけると同様にして顆粒の溶解所要時間の測定を行った。なお、サンプルの混合物顆粒は、実験例 1 における原末を使用して後掲実施例 1 における方法により調製した。また、顆粒混合物は、実験例 1 に言及の APM 顆粒と ACE-K の顆粒を所定の粒度のものを所定の割

合で混合してサンプルとした。なお、サンプルは各回において各 1 g 供試した。

詳述すると、下記第 2 表に示すように、APM と ACE-K の混合物の顆粒（混合物顆粒）について、両者の混合割合（ACE-K の使用割合）および粒度を変えて、そして APM の顆粒と ACE-K の顆粒の混合物（顆粒混合物）について、同じく混合割合および粒度を変えて、溶解所要時間の測定を行った。なお、顆粒混合物は、APM の顆粒と ACE-K の顆粒をスパチュラで軽く混合して得たものである。結果も同表に示す。

第 2 表：溶解所要時間（分）

ACE-K の 使用割合 (重量%)	5 (※1)	20	50 (※2)	90 (※3)
粒 度 ( $\mu\text{m}$ )	混合物 顆粒 顆粒 混合物	混合物 顆粒 顆粒 混合物	混合物 顆粒 顆粒 混合物	混合物 顆粒 顆粒 混合物
500~1400		24 31		
300~500	26 32	11 17	14 27	4 24
100~300		4 18		
~100		5 27		

※1、※2 及び※3：これらの欄における数値は、未篩分の混合物顆粒または顆粒混合物の測定値である。

#### 実施例 1（混合物顆粒の調製）

実験例 1 におけると同じ ACE-K（平均粒径約 250  $\mu\text{m}$ 、最大粒径約 500  $\mu\text{m}$ ）を実験用小型遠心粉碎機により粉碎して（250  $\mu\text{m}$   $\phi$  スクリーン、20,000 rpm）平均粒径約 20  $\mu\text{m}$ 、最大粒径約 250  $\mu\text{m}$  の ACE-K の粉碎品を調製した。

このACE-Kの粉碎品と実験例1におけると同じAPM（平均粒径約 $15\mu\text{m}$ 、最大粒径約 $100\mu\text{m}$ ）を種々の割合で混合し、この混合物を乾式圧扁造粒（乾式圧縮成型及び解砕）に付して顆粒化し、篩分して種々の粒度のAPMとACE-Kとの混合物顆粒の画分を作成した。詳述すると、乾式圧縮成型及び解砕は、コンパクティングマシン「ローラーコンパクターWP90×30型」（ターボ工業（株）製）を用いて行い、圧縮成型時の混合物のフィードはスクリューフイーダー（88rpm）を介して行い、ロール圧力は4.9Mpa、そしてロール回転数は12rpmであり、また解砕時のファイングラニューレーター用スクリーンは12メッシュ（目開き $1400\mu\text{m}$ ）のスクリーンであった。また、篩分はJIS（日本工業規格）標準篩を使用して行った。

このようにして得られたAPMとACE-Kとの混合割合および粒度の異なる混合物顆粒を上記実験例2の実験に使用した。

#### （産業上の利用可能性）

本発明に従い、アスパルテーム（APM）にアセスルフェームK（ACE-K）を混合して顆粒化することにより、溶解性の悪いAPMの溶解性を顕著に改善することができるとともに優れた甘味質の甘味料を容易に得ることができる。

## 請求の範囲

1. 有効成分としてアスパルテーム及びアセスルフェームKを、これら両者の合計量に対するアセスルフェームKの割合が5～90重量%である割合で含有し、かつ最大粒径約1400 $\mu$ m以下の顆粒からなることを特徴とする顆粒状甘味料。

2. アセスルフェームKの割合が50～90重量%であることを特徴とする請求項1記載の顆粒状甘味料。

3. アセスルフェームKの割合が20～90重量%であり、かつ、最大粒径約500 $\mu$ m以下の顆粒からなることを特徴とする請求項1記載の顆粒状甘味料。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/05236

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>6</sup> A23L1/236

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> A23L1/22-1/237, A23L1/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
JICST File (JOIS), WPI (DIALOG)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 1-211468, A (Rainaa Biruto), 24 August, 1989 (24. 08. 89) & FI, 94210, B & ZA, 8809000, A	1-3
A	JP, 4-346769, A (Ajinomoto Co., Inc.), 2 December, 1992 (02. 12. 92) & EP, 514937, A1 & US, 5473097, A	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
16 February, 1999 (16. 02. 99)Date of mailing of the international search report  
23 February, 1999 (23. 02. 99)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP98/05236

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int.Cl<sup>6</sup> A23L 1/236

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int.Cl<sup>6</sup> A23L 1/22-1/237, A23L 1/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に利用した用語)  
JICSTファイル(JOIS), WPI(DIALOG)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 1-211468, A (ライナー・ヴィルト) 24. 8月. 1989 (24. 08. 89) & FI, 94210, B & ZA, 8809000, A	1-3
A	JP, 4-346769, A (味の素株式会社) 2. 12月. 1992 (02. 12. 92) & EP, 514937, A1 & US, 5473097, A	1-3

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16. 02. 99

国際調査報告の発送日

23.02.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小暮 道明

4B

9358

電話番号 03-3581-1101 内線 3449

